

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hideki SUGIURA, et al.

GAU: Unassigned

SERIAL NO: New Application

EXAMINER: Unassigned

FILED: Herewith

FOR: TONER, DEVELOPER, IMAGE DEVELOPER AND IMAGE FORMING APPARATUS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-010902	January 20, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Gregory J. Maier

Registration No. 25,599

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

I:\ATTY\PH24\S\246918\REQ PRIOR 012004.DOC

Philip J. Hoffmann

Registration No. 46,340

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 0 日
Date of Application:

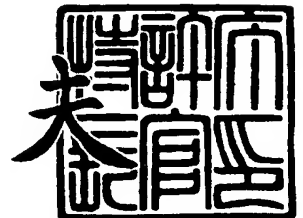
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 0 9 0 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 0 9 0 2]

出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 泰



【書類名】 特許願

【整理番号】 0300416

【提出日】 平成15年 1月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 15/00

【発明の名称】 トナー、現像剤、現像装置、及び画像形成装置

【請求項の数】 14

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 杉浦 英樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 望月 賢

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 岩本 康敬

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 朝比奈 安雄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 梅村 和彦

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 市川 智之

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 中山 慎也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 坂田 宏一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 内海 知子

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100108121

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 雄毅

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 068893

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200787

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー、現像剤、現像装置、及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、バインダ樹脂、着色剤を含んで構成されるトナーにおいて、

該トナーは、以下の表面性状を有するトナー母体粒子に無機微粒子を付着させてなる

ことを特徴とするトナー。

(1) 表面粗さ R_a が $1 \sim 30 \text{ nm}$ 。

(2) 表面粗さの標準偏差 RMS が $10 \sim 90 \text{ nm}$ 。

(3) 凹部の底から凸部の頂までの高低差が 10 nm 以上の凸部の数が $1 \sim 20$ 個/ μm 。

【請求項2】 請求項1に記載のトナーにおいて、

前記トナーは、トナー粒子の平均円形度が $0.93 \sim 1.00$ である

ことを特徴とするトナー。

【請求項3】 請求項2に記載のトナーにおいて、

前記トナーは、円形度が 0.93 未満のトナー粒子の割合が 30% 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載のトナーにおいて、

前記トナーは、体積平均粒径 (D_v) が $2.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であって、さらに個数平均粒径 (D_n) との比 D_v/D_n が $1.00 \sim 1.40$ である

ことを特徴とするトナー。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載のトナーにおいて、

前記トナーは、表面粗さ (R_a) と体積平均粒径 (D_v) との比 $R_a (\text{nm})/D_v (\mu\text{m})$ が $0.2 \sim 6.0$ である

ことを特徴とするトナー。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載のトナーにおいて、

前記トナーは、形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 140$ の範囲にあり、

表面粗さ (R_a) と形状係数 $SF-2$ との比 $R_a (\text{nm})/SF-2$ が 0.0

07～0.30である

ことを特徴とするトナー。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載のトナーにおいて、前記トナーは、液体媒体中で造粒されたことを特徴とするトナー。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれかに記載のトナーにおいて、前記トナーは、トナー母体粒子表面にトナーバインダ樹脂とは異なる樹脂が存在することを特徴とするトナー。

【請求項9】 請求項8に記載のトナーにおいて、前記トナーは、離型剤が内包されていることを特徴とするトナー。

【請求項10】 請求項7ないし9のいずれかに記載のトナーにおいて、前記トナーは、少なくとも、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤とを有機溶媒中に分散させたトナー材料液を、水系媒体中で架橋及び／又は伸長反応させて得られることを特徴とするトナー。

【請求項11】 潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する現像剤であって、

該現像剤は、請求項1ないし10のいずれかに記載のトナーと、磁性キャリアとからなる二成分現像剤である

ことを特徴とする現像剤。

【請求項12】 潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する現像剤であって、

該現像剤は、請求項1ないし10のいずれかに記載のトナーを使用した一成分現像剤である

ことを特徴とする現像剤。

【請求項13】 現像剤担持体によって現像剤を担持、搬送し、潜像担持体との対向位置において交互電界が印加され、潜像担持体上の静電潜像を現像する

現像装置であって、

該現像装置は、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の現像剤を使用することを特徴とする現像装置。

【請求項 1 4】 潜像を担持する潜像担持体と、
該潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電手段と、
帯電した該潜像担持体の表面に画像データに基づいて露光し、静電潜像を書き込む露光手段と、

該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段と、

該潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写手段と、
被転写体上の可視像を定着させる定着手段とを備える画像形成装置において、
該現像手段は、請求項 1 3 に記載の現像装置である
ことを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機、ファクシミリ、プリンター等の静電複写プロセスの画像形成に用いられるトナー及び現像剤に関し、更には、当該現像剤を使用する現像装置並びに画像形成装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真方式の画像形成方法は、像担持体である感光体の表面に放電によって電荷を与える帯電工程と、帯電した感光体表面を露光して静電潜像を形成する露光工程と、感光体表面に形成された静電潜像にトナーを供給して現像する現像工程と、感光体表面のトナー像を転写体表面に転写する転写工程と、転写体表面のトナー像を定着する定着工程と、転写工程後に像担持体表面に残留するトナーを除去するクリーニング工程とからなる。

【0 0 0 3】

近年、電子写真方式を利用したカラー画像形成装置は広範に普及してきており

、また、デジタル化された画像が容易に入手できることも関係して、プリントされる画像の更なる高精細化が要望されている。画像のより高い解像度や階調性が検討される中で、潜像を可視化するトナー側の改良としては、高精細画像を形成するために、更なる球形化、小粒径化の検討がなされている。粉碎法により製造されたトナーでは、これらの特性に限界があるため、球形化や小粒径化が可能な懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等により製造された重合トナーが採用されつつある。

【0004】

真球形状に近いトナーは、静電現像方式では電気力線の影響を受けやすく、感光体上の静電潜像の電気力線に沿って忠実に現像される。微小な潜像ドットを再現する際には、緻密で均一なトナー配置をとりやすいために細線再現性が高くなる。また、静電転写方式においては、その表面が滑らかで粉体流動性がよく、かつトナー粒子同士、あるいはトナー粒子と感光体等との付着力が小さいことから、電気力線の影響を受けやすく、電気力線に沿って忠実に転移しやすいために転写性が高い。

【0005】

しかしながら、同一粒径では、トナー形状が真球形状に近いほど不定形トナーに比べトナー粒子の表面積が小さく、磁性キャリアや現像剤規制部材等の摩擦帯電部材との接触による摩擦帯電に有効利用できる表面が少ない。また、球形であると上記摩擦帯電部材の表面で滑りを生じやすく、帯電速度や帯電レベルは低くなる。このため、トナー表面に添加される帯電制御剤の量は、一定量以上必要となってくる。

加えて、微小なドットの再現性を向上させるためトナーを小粒径にするほど、摩擦帯電性は低下するため、これら帯電性、現像性、転写性を両立させることが重要な課題となっている。

【0006】

球形、小粒径トナーに関し、その形状を制御する提案が種々なされている。トナーの形状を表す指標として、形状係数 $SF-1$ 、 $SF-2$ が多く使用されている。形状係数 $SF-1$ は、トナー粒子の丸さの度合いを表す指標であり、 $SF-$

2 はトナー粒子の凹凸の度合いを表す指標である。形状係数 $SF-1$ 、 $SF-2$ のいずれか、あるいは双方の範囲を規定してトナーの形状を制御し、球形、小粒径トナーであっても上記帯電性、現像性、転写性、あるいはクリーニング性を両立させようというものである（例えば、特許文献 1～3 参照。）。

【0007】

また、特許文献 4 にはトナー粒子の形状係数の範囲を規定すると共に、以下の式で示される表面積比を規定している。

$$\text{表面積比} = \rho \times D_{50p} \times S$$

ここで、 ρ はトナー粒子の比重 (g/m^3)、 D_{50p} はトナー粒子の個数平均粒子径 (m)、 S はトナー粒子の BET 比表面積 (m^2/g) である。この表面積比は、前述の形状係数とは別の尺度でトナー粒子の凹凸を表すものである。表面積比の値が規定の範囲を超えると、トナー粒子表面の凹凸の程度が大きくなり、経時的にトナー粒子に外添される外添剤がトナー粒子の凹部に入り込み、長期に渡って帯電性、転写性を維持できなくなるとしている。

【0008】

【特許文献 1】

特開平 9-179331 号公報

【特許文献 2】

特開平 10-142835 号公報

【特許文献 3】

特開平 11-327197 号公報

【特許文献 4】

特開 2001-51444 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように、トナー粒子の形状を制御し、帯電性、現像性、転写性、あるいはクリーニング性を向上させる試みがなされているが、いずれもトナー粒子の表面形状を大雑把に捉えているものであり、微視的な凹凸までは捉えられていない。

【0010】

上記問題点に鑑み、本発明は、トナー粒子表面の微細な凹凸を制御することで、球形化、小粒径化されたトナーであっても、帯電性、現像性、転写性が両立されたトナー並びに現像剤、また、これらを用いる現像装置、画像形成装置を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、請求項1に記載の発明は、少なくとも、バインダ樹脂、着色剤を含んで構成されるトナーにおいて、以下の表面性状を有するトナー母体粒子に無機微粒子を付着させてなるトナーである。

- (1) 表面粗さ R_a が $1 \sim 30 \text{ nm}$ 。
- (2) 表面粗さの標準偏差 RMS が $10 \sim 90 \text{ nm}$ 。
- (3) 凹部の底から凸部の頂までの高低差が 10 nm 以上の凸部の数が $1 \sim 20$ 個/ μm 。

【0012】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載のトナーにおいて、トナー粒子の平均円形度が $0.93 \sim 1.00$ のトナーである。

請求項3に記載の発明は、請求項2に記載のトナーにおいて、円形度が 0.93 未満のトナー粒子の割合が 30% 以下のトナーである。

請求項4に記載の発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載のトナーにおいて、トナーの体積平均粒径 (D_v) が $2.0 \sim 6.0 \mu\text{m}$ であって、さらに個数平均粒径 (D_n) との比 D_v/D_n が $1.00 \sim 1.40$ のトナーである。

【0013】

請求項5に記載の発明は、請求項1ないし4のいずれかに記載のトナーにおいて、トナーの表面粗さ (R_a) と体積平均粒径 (D_v) との比 $R_a (\text{nm})/D_v (\mu\text{m})$ が $0.2 \sim 6.0$ のトナーである。

請求項6に記載の発明は、請求項1ないし5のいずれかに記載のトナーにおいて、トナーの形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 140$ の範囲にあり、表面粗さ (R_a) と形状係数 $SF-2$ との比 $R_a (\text{nm})/SF-2$ が $0.007 \sim 0.30$ の

範囲にあるトナーである。

【0014】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のトナーにおいて、前記トナーは、液体媒体中で造粒されたトナーである。

請求項 8 に記載の発明は、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のトナーにおいて、前記トナーは、トナー母体粒子表面にトナーバインダ樹脂とは異なる樹脂が存在するトナーである。

請求項 9 に記載の発明は、請求項 8 に記載のトナーにおいて、前記トナーは、離型剤が内包されているトナーである。

【0015】

請求項 10 に記載の発明は、請求項 7 ないし 9 のいずれかに記載のトナーにおいて、前記トナーは、少なくとも、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤とを有機溶媒中に分散させたトナー材料液を、水系媒体中で架橋及び／又は伸長反応させて得られるトナーである。

【0016】

請求項 11 に記載の発明は、潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する現像剤であって、該現像剤は、請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のトナーと、磁性キャリアとからなる二成分現像剤である。

請求項 12 に記載の発明は、潜像担持体上に形成された静電潜像を現像する現像剤であって、該現像剤は、請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載のトナーを使用した一成分現像剤である。

【0017】

請求項 13 に記載の発明は、現像剤担持体によって現像剤を担持、搬送し、潜像担持体との対向位置において交互電界が印加され、潜像担持体上の静電潜像を現像する現像装置であって、該現像装置は、請求項 11 又は 12 に記載の現像剤を使用する現像装置である。

請求項 14 に記載の発明は、潜像を担持する潜像担持体と、該潜像担持体表面に均一に帯電を施す帯電手段と、帯電した該潜像担持体の表面に画像データに基

づいて露光し、静電潜像を書き込む露光手段と、該潜像担持体表面に形成された静電潜像にトナーを供給し、可視像化する現像手段と、該潜像担持体表面の可視像を被転写体に転写する転写手段と、被転写体上の可視像を定着させる定着手段とを備える画像形成装置において、該現像手段として請求項 13 に記載の現像装置を搭載する画像形成装置である。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

本発明のトナーは、少なくとも、バインダ樹脂、着色剤を含んで構成され、以下の表面性状を有するトナー母体粒子に無機微粒子を付着させてなるものである。

- (1) 表面粗さ R_a が $1 \sim 30 \text{ nm}$ 。
- (2) 表面粗さの標準偏差 RMS が $10 \sim 90 \text{ nm}$ 。
- (3) 高低差 10 nm 以上の表面の凹凸における凸部の数が $1 \sim 20 \text{ 個}/\mu\text{m}$ 。

【0019】

上記トナー母体粒子の表面性状は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて解析することができる。AFMは、プローブまたは試料のいずれかを、圧電素子を用いたスキャナにより 3 次元方向に精密走査・制御し、プローブと試料の間に働く力を相互作用として検出し、試料表面の凹凸像を得るものである。試料表面上 (XY 平面) をプローブで走査しつつ、上述の相互作用を一定に保つようにプローブの試料からの距離 (Z 軸の高さ) をフィードバック制御しながら、試料表面をトレースする。本実施の形態においては、 $1 \mu\text{m}$ 四方をトレースさせてトナー粒子表面の 3 次元の表面粗さを調べることにより、トナー母体粒子の表面性状を規定した。

【0020】

表面粗さ R_a は、中心面 (すなわち、この平面を境にして表面形状がつくる凹凸の体積が平面の上下で等しくなる面) に対する 3 次元の平均粗さで定義され、以下の式 I で表される。

【0021】

【数1】

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^N |Z_i - Z_{cp}|}{N} \quad \dots \text{式 I}$$

ここで、 Z_{cp} は中心面の Z 値、 Z_i は各データポイントの Z 値、 N はデータポイントの数を示す。

【0022】

表面粗さの標準偏差 RMS は、全データポイントの Z 値の標準偏差であり、以下の式IIで表される。

【0023】

【数2】

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}} \quad \dots \text{式 II}$$

ここで、 Z_{ave} は全 Z 値の平均値、 Z_i は各データポイントの Z 値、 N はデータポイントの数を示す。

【0024】

表面粗さ R_a は、平均の表面粗さであって、粗い凹凸であっても、細かい凹凸であっても、中心面と表面形状がつくる凹凸の体積が等しければ同一となる。一方、標準偏差 RMS は、細かい凹凸が多ければ値は大きくなるため、凹凸の粗密を表すことができる。

本発明のトナーは、トナー母体粒子の表面粗さ R_a が $1 \sim 30 \text{ nm}$ である。表面粗さ R_a が 1 nm 未満であると、トナー母体粒子表面の凹凸が小さすぎ、磁性キャリアや現像剤規制部材等の摩擦帯電部材との接触による摩擦帯電の際、滑りが生じて良好な帯電性が得られない。また、 R_a が 30 nm を超えると、トナー母体粒子表面の凹凸が大きくなり、トナーの流動性が悪化するとともに、転写性が低下する。

トナー母体粒子の表面粗さの標準偏差 RMS は、 $10 \sim 90 \text{ nm}$ である。表面粗さの標準偏差 RMS が 10 nm 未満では、トナー母体粒子表面の凹凸が粗で、

摩擦帯電部材との接触による良好な摩擦帯電が行えない。また、RMSが90 nmを超えると、トナー母体粒子表面の凹凸が密になり、トナーの流動性が低下する。

【0025】

また、トナー母体粒子は、凹部の底から凸部の頂までの高低差が10 nm以上の凸部の数が1～20個/ μm である。前記凸部の数が1個/ μm 未満ではトナー母体粒子表面が滑らかすぎ、摩擦帯電の際滑りを生じやすく、良好な摩擦帯電性が得られない。また、凸部と凸部の間隔が広く、したがって凹部に無機微粒子が入り込みやすくなる。前記凸部の数が20個/ μm を超えると、トナー母体粒子の凹凸が多すぎ、粒子の流動性が低下し、良好な転写性が得られない。

【0026】

本発明のトナーは、上記に示す表面性状を有するトナー母体粒子に無機微粒子を添加してなる。無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。これらいずれか、又はいくつかの無機微粒子を組み合わせる用いることにより、トナー粒子の流動性や現像性、帯電性を向上させることができる。

この無機微粒子の一次粒子径は、 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5 \times 10^{-3} \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5 wt %であることが好ましく、特に0.01～2.0 wt %であることが好ましい。

【0027】

トナー粒子の平均円形度は、0.93～1.00であることがドット再現性に優れ、転写性も良好なことから高画質を得られる観点から好ましい。このような平均円形度の高いトナーは、磁性キャリア等の摩擦帯電部材の表面で滑りを生じ

やすく、帯電速度、帯電レベルの面では不利である。しかしながら、請求項1に記載のトナー粒子の表面性状を有することで、十分な摩擦帯電性が得られ、現像性、転写性に優れたトナーとすることができる。

平均円形度が0.93未満でトナーが球形から離れた形状である場合は、十分な転写性又はチリのない高品位の画像が得られにくい。このような不定形の粒子は感光体等への平滑性媒体への接触点が多く、また突起先端部に電荷が集中することからファンデルワールス力や鏡像力が比較的球形な粒子よりも付着力が高い。そのため静電的な転写工程においては、不定形粒子と球形の粒子の混在したトナーでは球形の粒子が選択的に移動し、文字部やライン部画像抜けが起こる。また残されたトナーは次の現像工程のために除去しなければならず、クリーニング装置が必要であったり、トナーイールド（画像形成に使用されるトナーの割合）が低かったりする不具合点が生じる。

トナーの円形度は、光学的に粒子を検知して、投影面積の等しい相当円の周囲長で除した値である。具体的には、フロー式粒子像分析装置（FPIA-2000；シスメックス社製）を用いて測定を行う。所定の容器に、予め不純固形物を除去した水100～150mLを入れ、分散剤として界面活性剤0.1～0.5mLを加え、さらに、測定試料0.1～9.5g程度を加える。試料を分散した懸濁液を超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、分散液濃度を3,000～10,000個/ μ Lにしてトナーの形状及び分布を測定する。

【0028】

また、本発明のトナーは、上記平均円形度の範囲であることに加え、円形度が0.93未満のトナー粒子の割合が30%以下であることが好ましい。上記割合が30%を超えるような円形度のばらつきが大きいトナーでは、帯電速度、レベルに広がりが生じ、帯電量分布が広くなるため好ましくない。

【0029】

トナーは、体積平均粒径 D_v が2.0～6.0 μ mであって、個数平均粒径 D_n との比 D_v/D_n が1.00～1.40である。好適には体積平均粒径3.0～6.0 μ m、 D_v/D_n 1.00～1.15であり、このようなトナーとすることにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ

、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の優れた光沢性が得られる。

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分系現像剤では現像装置における長期の攪拌において磁性キャリアの表面にトナーが融着し、磁性キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分系現像剤として用いた場合には、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が大きく関係し、特にトナーの粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下の粒子が10%を超えると、磁性キャリアへの付着や高いレベルで帯電の安定性を図る場合支障となる。

逆に、トナーの体積平均粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。

また、 D_v/D_n が1.40を超えると、帯電量分布が広くなり、解像力も低下するため好ましくない。

【0030】

トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザーII（いずれもコールター社製）を用いて測定することができる。本発明においてはコールターカウンターTA-II型を用い個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科技研製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）に接続し、測定した。

【0031】

トナーの表面粗さ R_a と体積平均粒径 D_v との比 $R_a(\text{nm})/D_v(\mu\text{m})$ は0.2～6.0であることが好ましい。上記の比が0.2未満ではトナー粒子の粒径の割りに凹凸が小さいため、トナー粒子は摩擦帯電部材の表面で滑りを生じやすく、帯電性が低下する。一方、上記の比が6.0を超えると、トナー粒子の粒径の割りに凹凸が大きいため、トナー粒子は摩擦帯電部材と強く摺擦されて

スペントしやすくなる。

【0032】

また、トナーは形状係数 $SF-2$ が $100 \sim 140$ の範囲にあり、表面粗さ Ra との比 $Ra \text{ (nm)} / SF-2$ が $0.007 \sim 0.30$ の範囲にあることが好ましい。

形状係数 $SF-2$ は、トナーの形状の凹凸の度合いを示すものであり、走査型電子顕微鏡（S-800：日立製作所製）でトナーの写真を撮り、これを画像解析装置（LUSEX3：ニレコ社製）にて解析し算出するものである。表面粗さ Ra の解析に比べてトナー粒子のマクロな凹凸を解析している。具体的には、以下の式IIIに示すように、トナーを2次元平面に投影してできる図形の周長 $PERI$ の二乗を図形面積 $AREA$ で除して、 $100\pi/4$ を乗じた値である。

$$SF-2 = \{ (PERI)^2 / AREA \} \times (100\pi/4) \quad \cdots \text{式III}$$

$SF-2$ の値が 100 の場合、トナー形状にマクロな凹凸は存在なくなり、 $SF-2$ の値が大きくなるほどトナー形状の凹凸が顕著になる。 $SF-2$ の値が 140 を超えると画像上にトナーが散ってしまい画像品位が低下するため、 $100 \sim 140$ の範囲がよい。

トナー粒子表面の微細な凹凸を表す表面粗さ Ra と、トナー粒子形状のマクロな凹凸を表す形状係数 $SF-2$ との比 $Ra \text{ (nm)} / SF-2$ は、 $0.007 \sim 0.30$ の範囲が好ましい。この範囲にあるトナーは、トナー粒子表面に適度に微細な凹凸を有しているため摩擦帯電性が良好で、かつ、トナー粒子形状も略球形状であるため、現像性、転写性に優れ、高画質の画像を提供することができる。

【0033】

本発明のトナーは液体媒体中で造粒することにより製造される。乾式粉碎法により製造されるトナーは、トナー形状が不定形である上、粒径分布も広くなる。従って、円形度分布、粒径分布を狭くし、トナーの帯電量分布を狭めるためには、トナーは液体媒体中で造粒して製造することが好ましい。具体的には、懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等を用い、液体媒体中で液滴を形成し、造粒する方法を用いることができる。

【0034】

トナー母体粒子の表面粗さ R_a を制御するには、トナー母体粒子表面にトナーバインダ樹脂とは異なる樹脂を付着させる方法を用いることが容易であり好ましい。トナーバインダ樹脂とは異なる樹脂としては、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよい。例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。

このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体が得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。例えばビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合または共重合したポリマーで、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体等の樹脂が挙げられる。

【0035】

上記の樹脂成分を用い、有機溶媒中に溶解又は分散させたトナー組成物を、水系媒体中に分散すると、存在する油滴の周りに樹脂成分が微粒子となって付着し、油滴の合一を防止して、粒径が均一に揃った油滴が作製されるなど分散の安定化に寄与する。また、添加する樹脂成分の量、形成される樹脂微粒子の粒径を制御することにより、トナー母体粒子の表面粗さ R_a を制御することができる。

【0036】

また、画像形成プロセスの定着工程で問題となるトナーのホットオフセットを防止する手段として、トナーに離型剤を含有させる方法が挙げられる。トナーに含有された離型剤は、定着時に熱と圧力を受けてトナーが変形するのに伴い、トナーの表面に出て定着部材との離型性を発現する。このような離型剤は、トナー表面に露出することなく内包されていることが好ましい。表面に露出したワックスは、磁性キャリア等の摩擦帯電部材表面に付着してトナーの摩擦帯電性を低下

させたり、凝集性を示してトナー流動性を悪化させたりするからである。

更に、上述した樹脂微粒子をトナー母体粒子表面に付着させる方法を用いることにより、トナーに内包された離型剤が定着時にのみ染み出すような効果を付与することが可能となり、表面粗さの制御に加えて、トナーの帯電性低下などの不具合を解消することができる。

【0037】

離型剤としては、融点が50～120℃の低融点のワックスが、バインダ樹脂との分散の中でより離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布することなく高温オフセットに対し効果を示す。このようなワックス成分としては、以下のものが挙げられる。ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、及びおよびパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。また、これら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス等が挙げられる。さらに、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド及び、低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-*n*-ステアリルメタクリレート、ポリ-*n*-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、*n*-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等）等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も用いることができる。

【0038】

本発明のトナーは、好適には、少なくとも、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤とを有機溶媒中に分散させたトナー材料液を、水系溶媒中で架橋及び／又は伸長反応させて得られるトナーである。以下に、トナーの構成材料及び好適な製造方法について説明する。

【0039】

(ポリエステル)

ポリエステルは、多価アルコール化合物と多価カルボン酸化合物との重縮合反応によって得られる。

多価アルコール化合物 (PO) としては、2 価アルコール (DIO) および 3 価以上の多価アルコール (TO) が挙げられ、(DIO) 単独、または (DIO) と少量の (TO) との混合物が好ましい。2 価アルコール (DIO) としては、アルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールなど) ; アルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 脂環式ジオール (1, 4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A など) ; ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) ; 上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物 ; 上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど) 付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数 2 ~ 12 のアルキレングリコールとの併用である。3 価以上の多価アルコール (TO) としては、3 ~ 8 価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ; 3 価以上のフェノール類 (トリスフェノール PA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ; 上記 3 価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【0040】

多価カルボン酸 (PC) としては、2 価カルボン酸 (DIC) および 3 価以上の多価カルボン酸 (TC) が挙げられ、(DIC) 単独、および (DIC) と少量の (TC) との混合物が好ましい。2 価カルボン酸 (DIC) としては、アル

キレンジカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など）；アルケニレンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸など）；芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上の多価カルボン酸（TC）としては、炭素数9～20の芳香族多価カルボン酸（トリメリット酸、ピロメリット酸など）などが挙げられる。なお、多価カルボン酸（PC）としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）を用いて多価アルコール（PO）と反応させてもよい。

【0041】

多価アルコール（PO）と多価カルボン酸（PC）の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比 $[OH] / [COOH]$ として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

多価アルコール（PO）と多価カルボン酸（PC）の重縮合反応は、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。ポリエステルの水酸基価は5以上であることが好ましく、ポリエステルの酸価は通常1～30、好ましくは5～20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすく、さらには記録紙への定着時、記録紙とトナーの親和性がよく低温定着性が向上する。しかし、酸価が30を超えると帯電の安定性、特に環境変動に対し悪化傾向がある。

また、重量平均分子量1万～40万、好ましくは2万～20万である。重量平均分子量が1万未満では、耐オフセット性が悪化するため好ましくない。また、40万を超えると低温定着性が悪化するため好ましくない。

【0042】

ポリエステルには、上記の重縮合反応で得られる未変性ポリエステルの他に、ウレア変性のポリエステルが好ましく含有される。ウレア変性のポリエステルは

、上記の重縮合反応で得られるポリエステルの末端のカルボキシル基や水酸基等と多価イソシアネート化合物（P I C）とを反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）を得、これとアミン類との反応により分子鎖が架橋及び／又は伸長されて得られるものである。

多価イソシアネート化合物（P I C）としては、脂肪族多価イソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアネート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

多価イソシアネート化合物（P I C）の比率は、イソシアネート基 [NCO] と、水酸基を有するポリエステルの水酸基 [OH] の当量比 [NCO] / [OH] として、通常 5 / 1 ~ 1 / 1、好ましくは 4 / 1 ~ 1. 2 / 1、さらに好ましくは 2. 5 / 1 ~ 1. 5 / 1 である。[NCO] / [OH] が 5 を超えると低温定着性が悪化する。[NCO] のモル比が 1 未満では、ウレア変性ポリエステルを用いる場合、そのエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）中の多価イソシアネート化合物（P I C）構成成分の含有量は、通常 0. 5 ~ 40 w t %、好ましくは 1 ~ 30 w t %、さらに好ましくは 2 ~ 20 w t % である。0. 5 w t % 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40 w t % を超えると低温定着性が悪化する。

イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）中の1分子当たり含有されるイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1. 5 ~ 3個、さらに好ましくは、平均1. 8 ~ 2. 5個である。1分子当たり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化

する。

【0043】

次に、ポリエステルプレポリマー (A) と反応させるアミン類 (B) としては、2価アミン化合物 (B1)、3価以上の多価アミン化合物 (B2)、アミノアルコール (B3)、アミノメルカプタン (B4)、アミノ酸 (B5)、および B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) などが挙げられる。

2価アミン化合物 (B1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3価以上の多価アミン化合物 (B2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B1～B5 のアミノ基をブロックしたもの (B6) としては、前記 B1～B5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリジン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B1 および B1 と少量の B2 の混合物である。

【0044】

アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類 (B) 中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。

$[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ が 2 を超えたり $1/2$ 未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

また、ウレア変性ポリエステル中には、ウレア結合と共にウレタン結合を含有

していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 10/0～10/90 であり、好ましくは 80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70 である。ウレア結合のモル比が 10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0045】

ウレア変性ポリエステルは、ワンショット法、などにより製造される。多価アルコール (PO) と多価カルボン酸 (PC) を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサイドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を留去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで 40～140℃にて、これに多価イソシアネート (PIC) を反応させ、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) を得る。さらにこの (A) にアミン類 (B) を 0～140℃にて反応させ、ウレア変性ポリエステルを得る。

【0046】

(PIC) を反応させる際、及び (A) と (B) を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤 (トルエン、キシレンなど) ; ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) ; エステル類 (酢酸エチルなど) ; アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) およびエーテル類 (テトラヒドロフランなど) などのイソシアネート (PIC) に対して不活性なものが挙げられる。

また、ポリエステルプレポリマー (A) とアミン類 (B) との架橋及び/又は伸長反応には、必要により反応停止剤を用い、得られるウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。反応停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど) 、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。

ウレア変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常 1 万以上、好ましくは 2 万～1000 万、さらに好ましくは 3 万～100 万である。1 万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステル等の数平均分子量は、先の未変性ポリエステルを用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分

子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。ウレア変性ポリエステルを単独で使用する場合は、その数平均分子量は、通常2000～15000、好ましくは2000～10000、さらに好ましくは2000～8000である。2000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0047】

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとを併用することで、低温定着性およびフルカラー画像形成装置100に用いた場合の光沢性が向上するので、ウレア変性ポリエステルを単独で使用するよりも好ましい。尚、未変性ポリエステルはウレア結合以外の化学結合で変性されたポリエステルを含んでも良い。

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは、少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとは類似の組成であることが好ましい。

また、未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとの重量比は、通常20/80～95/5、好ましくは70/30～95/5、さらに好ましくは75/25～95/5、特に好ましくは80/20～93/7である。ウレア変性ポリエステルの重量比が5%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。

【0048】

未変性ポリエステルとウレア変性ポリエステルとを含むバインダ樹脂のガラス転移点(T_g)は、通常45～65℃、好ましくは45～60℃である。45℃未満ではトナーの耐熱性が悪化し、65℃を超えると低温定着性が不十分となる。

また、ウレア変性ポリエステルは、得られるトナー母体粒子の表面に存在しやすいため、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

【0049】

(着色剤)

着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンプルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノニバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混

合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常 1～15 重量%、好ましくは 3～10 重量%である。

【0050】

着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造、またはマスターバッチとともに混練されるバインダ樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体、あるいはこれらとビニル化合物との共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0051】

(帯電制御剤)

帯電制御剤としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タンゲステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、4級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、4級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、4級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、4級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フ

タロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、4級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。このうち、特にトナーを負極性に制御する物質が好ましく使用される。

帯電制御剤の使用量は、バインダ樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダ樹脂100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5重量部の範囲がよい。10重量部を超える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電氣的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0052】

(離型剤)

離型剤としては、融点が50～120℃の低融点のワックスが、バインダ樹脂との分散の中でより離型剤として効果的に定着ローラとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラにオイルの如き離型剤を塗布することなく高温オフセットに対し効果を示す。このようなワックス成分としては、以下のものが挙げられる。ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、及びおよびパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。また、これら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス等が挙げられる。さらに、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド及び、低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリ-*n*-ステアリルメタクリレート、ポリ-*n*-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体（例えば、*n*-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等）等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も用いることができる。

帯電制御剤、離型剤はマスターバッチ、バインダ樹脂とともに熔融混練するこ

ともできるし、もちろん有機溶剤に溶解、分散する際に加えても良い。

【0053】

離形剤、無機微粒子は、既述の物質を用いることができる。

【0054】

次に、トナーの製造方法について説明する。ここでは、好ましい製造方法について示すが、これに限られるものではない。

(トナーの製造方法)

1) 着色剤、未変性ポリエステル、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー、離型剤を有機溶媒中に分散させトナー材料液を作る。

有機溶媒は、沸点が100℃未満の揮発性であることが、トナー母体粒子形成後の除去が容易である点から好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。有機溶媒の使用量は、ポリエステルプレポリマー100重量部に対し、通常0～300重量部、好ましくは0～100重量部、さらに好ましくは25～70重量部である。

【0055】

2) トナー材料液を界面活性剤、樹脂微粒子の存在下、水系媒体中で乳化させる。

水系媒体は、水単独でも良いし、アルコール（メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などの有機溶媒を含むものであってもよい。

トナー材料液100重量部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部である。50重量部未満ではトナー材料液の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2000重

量部を超えると経済的でない。

【0056】

また、水系媒体中の分散を良好にするために、界面活性剤、樹脂微粒子等の分散剤を適宜加える。

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ(アミノエチル)グリシン、ジ(オクチルアミノエチル)グリシンやN-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0057】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンルグルタミン酸ジナトリウム、3-[ω -フルオロアルキル(C6~C11)オキシ]-1-アルキル(C3~C4)スルホン酸ナトリウム、3-[ω -フルオロアルカノイル(C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11~C20)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7~C13)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C4~C12)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6~C10)-N-エチルスルホンルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6~C16)エチルリン酸

エステルなどが挙げられる。

商品名としては、サーフロン S-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友 3M 社製）、ユニダイン DS-101、DS-102（ダイキン工業社製）、メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、（トーケムプロダクツ社製）、フタージェント F-100、F150（ネオス社製）などが挙げられる。

【0058】

また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族 1 級、2 級もしくは 2 級アミン酸、パーフルオロアルキル（C6～C10）スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族 4 級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121（旭硝子社製）、フロラード FC-135（住友 3M 社製）、ユニダイン DS-202（ダイキン工業社製）、メガファック F-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップ EF-132（トーケムプロダクツ社製）、フタージェント F-300（ネオス社製）などが挙げられる。

【0059】

樹脂微粒子は、水系媒体中で形成されるトナー母体粒子を安定化させるために加えられる。このために、トナー母体粒子の表面上に存在する被覆率が 10～90% の範囲になるように加えられることが好ましい。例えば、ポリメタクリル酸メチル微粒子 1 μ m、及び 3 μ m、ポリスチレン微粒子 0.5 μ m 及び 2 μ m、ポリ（スチレンーアクリロニトリル）微粒子 1 μ m、商品名では、PB-200H（花王社製）、SGP（総研社製）、テクノポリマー SB（積水化成品工業社製）、SGP-3G（総研社製）、ミクロパール（積水ファインケミカル社製）等がある。

また、リン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ

、ヒドロキシアパタイト等の無機化合物分散剤も用いることができる。

【0060】

上記の樹脂微粒子、無機化合物分散剤と併用して使用可能な分散剤として、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系単量体、例えばアクリル酸- β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸- β -ヒドロキシエチル、アクリル酸- β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸- γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸- γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸-3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの含窒素化合物、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0061】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。この中でも、分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ （加圧下）、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。

【0062】

3) 乳化液の作製と同時に、アミン類 (B) を添加し、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー (A) との反応を行わせる。

この反応は、分子鎖の架橋及び／又は伸長を伴う。反応時間は、ポリエステルプレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) との反応性により選択されるが、通常 10 分 ~ 40 時間、好ましくは $2 \sim 24$ 時間である。反応温度は、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0063】

4) 反応終了後、乳化分散体（反応物）から有機溶媒を除去し、洗浄、乾燥してトナー母体粒子を得る。

有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、一定の温度域で強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行うことで紡錘形のトナー母体粒子が作製できる。また、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、トナー母体粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

【0064】

5) 上記で得られたトナー母体粒子に、帯電制御剤を打ち込み、ついで、シリカ微粒子、酸化チタン微粒子等の無機微粒子を外添させ、トナーを得る。

帯電制御剤の打ち込み、及び無機微粒子の外添は、ミキサー等を用いた公知の方法によって行われる。

これにより、小粒径であって、粒径分布のシャープなトナーを容易に得ることができる。さらに、有機溶媒を除去する工程で強い攪拌を与えることで、真球状から紡錘形状の間の形状を制御することができ、さらに、表面のモフォロジーも滑らかなものから梅干形状の間で制御することができる。

【0065】

本発明のトナーは、磁性キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20～200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、及びシリコーン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径1 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が1 μm より大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0066】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない一成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0 0 6 7】

また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロックングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0 0 6 8】

本発明のトナーを現像剤として用いる画像形成装置について説明する。

図1は、本発明に係る画像形成装置の一例を示す概略構成図である。画像形成装置100は、原稿読み取り部20、画像形成部30、給紙部40からなる。画像形成部30には、潜像担持体である感光体1と、感光体1の周辺に、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置6、定着装置7及びクリーニング装置8が配置されている。感光体1の表面を帯電装置2によって均一に帯電し、帯電した表面に露光装置3の露光光によって静電潜像を形成し、形成された潜像の極性と同一極性を有するトナーを現像装置4より供給して現像して、その後搬送された紙等の記録部材に転写装置6により転写する。記録部材はその後定着装置7に搬送され、熱と圧力によりトナーが記録部材上に定着される。一方、転写後に感光体1上に残留したトナーはクリーニング装置8により除去される。

【0 0 6 9】

現像装置4には、上記のトナーを含んだ現像剤を用いる。現像装置4は、現像剤担持体4aが現像剤を担持、搬送して、感光体1との対向位置において交互電界を印加して感光体1上の潜像を現像する。交互電界を印加することで現像剤を

活性化させ、トナーの帯電量分布をより狭くすることができ、現像性を向上させることができる。

【 0 0 7 0 】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、「部」は重量部を示す。

【 0 0 7 1 】

二成分現像剤に用いる磁性キャリアは、各実施例とも共通して以下のものを用いた。

(磁性キャリアの製造)

・芯材 Cu-Zn フェライト粒子 (重量平均径：35 μ m) 5000部

・コート材

トルエン 450部

シリコーン樹脂 SR2400

(東レ・ダウコーニング・シリコーン製、不揮発分50%) 450部

アミノシラン SH6020

(東レ・ダウコーニング・シリコーン製) 10部

カーボンブラック 10部

上記コート材を10分間スターラーで分散してコート液を調整し、このコート液と芯材を流動床内に回転式底板ディスクと攪拌羽根を設けた旋回流を形成させながらコートを行うコーティング装置に投入して、当該コート液を芯材上に塗布した。得られた塗布物を電気炉で250℃、2時間焼成し、シリコーン樹脂により0.5 μ mの平均厚さでコーティングされたキャリアを得た。

【 0 0 7 2 】

(二成分現像剤の作製)

キャリア100重量部に対し、以下の実施例に示す各色トナー7重量部を、容器が回転して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作製した。

【 0 0 7 3 】

実施例 1

(有機微粒子エマルションの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノール RS-30、三洋化成工業製）11 部、スチレン 83 部、メタクリル酸 83 部、アクリル酸ブチル 110 部、過硫酸アンモニウム 1 部を仕込み、3800 回転/分で 30 分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 75℃まで昇温し 4 時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液 30 部加え、75℃で 6 時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液 1〕を得た。〔微粒子分散液 1〕をレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置（LA-920：堀場製作所製）で測定した体積平均粒径は、110 nmであった。〔微粒子分散液 1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分の T_gは 58℃であり、重量平均分子量は 13 万であった。

【0074】

(水相の調整)

水 990 部、〔微粒子分散液 1〕83 部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの 48.3%水溶液（エレミノール MON-7：三洋化成工業製）37 部、酢酸エチル 90 部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相 1〕とする。

【0075】

(低分子ポリエステルの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、テレフタル酸 276 部を入れ、常圧下 230℃で 7 時間重縮合し、さらに 10～15 mmHg の減圧下で 5 時間反応して〔低分子ポリエステル 1〕を得た。〔低分子ポリエステル 1〕は、数平均分子量 2300、重量平均分子量 6700、ピーク分子量 3800、T_g 43℃、酸価 4 であった。

【0076】

(中間体ポリエステルの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物682部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物81部、テレフタル酸283部、無水トリメリット酸22部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧下230℃で7時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した〔中間体ポリエステル1〕を得た。

〔中間体ポリエステル1〕は、数平均分子量2200、重量平均分子量9700、ピーク分子量3000、T_g54℃、酸価0.5、水酸基価52であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、〔中間体ポリエステル1〕410部、イソホロンジイソシアネート89部、酢酸エチル500部を入れ100℃で5時間反応し、〔プレポリマー1〕を得た。〔プレポリマー1〕の遊離イソシアネート重量%は、1.53%であった。

【0077】

(ケチミンの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン170部とメチルエチルケトン75部を仕込み、50℃で4時間半反応を行い、〔ケチミン化合物1〕を得た。〔ケチミン化合物1〕のアミン価は417であった。

【0078】

(マスターバッチの合成)

水1200部、カーボンブラック (Printex 35:デクサ製) 540部 [DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5]、ポリエステル樹脂1200部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合し、混合物を2本ロールを用いて130℃で1時間混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、〔マスターバッチ1〕を得た。

【0079】

(油相の作製)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、〔低分子ポリエステル1〕378部、カルナバワックス100部、酢酸エチル947部を仕込み、攪拌下80℃に昇温し、80℃のまま5時間保持した後、1時間で30℃に冷却した。次いで、容

器に〔マスターバッチ1〕500部、酢酸エチル500部を仕込み、1時間混合し〔原料溶解液1〕を得た。

〔原料溶解液1〕1324部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル：アイメックス社製）を用いて、送液速度1kg/hr、ディスク周速度6m/秒、0.5mmジルコニアビーズを80体積%充填、3パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル1〕の65%酢酸エチル溶液1324部を加え、上記条件のビーズミルで2パスし、〔顔料・ワックス分散液1〕を得た。〔顔料・ワックス分散液1〕の固形分濃度は50%であった。

【0080】

（乳化～脱溶剤）

〔顔料・ワックス分散液1〕749部、〔プレポリマー1〕を115部、〔ケチミン化合物1〕2.9部を容器に入れ、TKホモミキサー（特殊機化製）で5,000rpmで2分間混合した後、容器に〔水相1〕1200部を加え、TKホモミキサーで、回転数13,000rpmで25分間混合し〔乳化スラリー1〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー1〕を投入し、30℃で7時間脱溶剤した後、45℃で7時間熟成を行い、〔分散スラリー1〕を得た。

【0081】

（洗浄～乾燥）

〔分散スラリー1〕100部を減圧濾過した後、

- ①：濾過ケーキにイオン交換水100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。
- ②：①の濾過ケーキに10%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後、減圧濾過した。
- ③：②の濾過ケーキに10%塩酸100部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過した。

④:③の濾過ケーキにイオン交換水300部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数12,000rpmで10分間）した後濾過する操作を2回行い、〔濾過ケーキ1〕を得た。

〔濾過ケーキ1〕を循風乾燥機にて45℃で48時間乾燥し、目開き75 μ mメッシュで篩い、〔トナー母体粒子1〕を得た。その後、〔トナー母体粒子1〕100部に疎水性シリカ1部と、疎水化酸化チタン1部をヘンシェルミキサーにて混合して〔トナー1〕を得た。得られた〔トナー1〕の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0082】

実施例2

実施例1において、以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られた〔トナー2〕の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

（有機微粒子エマルシヨンの合成）

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部、スチレン83部、メタクリル酸83部、アクリル酸ブチル110部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、3800回転/分で30分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し1時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で6時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-アクリル酸ブチル-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液2〕を得た。〔微粒子分散液2〕を粒度分布測定装置（LA-920：シスメックス社製）で測定した体積平均粒径は、40nmであった。〔微粒子分散液2〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のT_gは56℃であり、重量平均分子量は12万であった。

【0083】

実施例3

実施例1において、以下の条件に変更した以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られた〔トナー3〕の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

(乳化～脱溶剤)

〔顔料・ワックス分散液 1〕 749 部、〔プレポリマー 1〕 を 115 部、〔ケチミン化合物 1〕 2.9 部を容器に入れ、TK ホモミキサー（特殊機化製）で 5,000 rpm で 2 分間混合した後、容器に〔水相 1〕 1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 10 分間混合し〔乳化スラリー 2〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー 2〕を投入し、30℃で 6 時間脱溶剤した後、45℃で 5 時間熟成を行い、〔分散スラリー 2〕を得た。

【0084】

実施例 4

実施例 1 において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの物性は表 1、評価結果は表 2 に示した。

実施例 1 において、乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた〔トナー 4〕の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

(乳化～脱溶剤)

〔顔料・ワックス分散液 1〕 749 部、〔プレポリマー 1〕 を 115 部、〔ケチミン化合物 1〕 2.9 部を容器に入れ、TK ホモミキサー（特殊機化製）で 5,000 rpm で 2 分間混合した後、容器に〔水相 1〕 1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 40 分間混合し〔乳化スラリー 3〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー 3〕を投入し、30℃で 8 時間脱溶剤した後、45℃で 5 時間熟成を行い、〔分散スラリー 3〕を得た。

【0085】

実施例 5

実施例 1 において、以下の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナー

を得た。得られた〔トナー 5〕の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

(油相の作製)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、〔低分子ポリエステル 1〕 378 部、カルナバ／ライスワックス（重量比 5：5） 130 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃に昇温し、80℃のまま 4 時間保持した後、1 時間で 30℃に冷却した。次いで、容器に〔マスターバッチ 1〕 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、2 時間混合し〔原料溶解液 2〕を得た。

〔原料溶解液 2〕 1324 部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル：アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積%充填、10 パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル 1〕の 65%酢酸エチル溶液 1324 部を加え、上記条件のビーズミルで 5 パスし、〔顔料・ワックス分散液 2〕を得た。〔顔料・ワックス分散液 2〕の固形分濃度は 50%であった。

【0086】

実施例 6

実施例 1 において、以下の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた〔トナー 6〕の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

(油相の作製)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、〔低分子ポリエステル 1〕 378 部、カルナバ／ライスワックス（重量比 3：7）ワックス 100 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃に昇温し、80℃のまま 4 時間保持した後、1 時間で 30℃に冷却した。次いで、容器に〔マスターバッチ 1〕 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、0.8 時間混合し〔原料溶解液 3〕を得た。

〔原料溶解液 3〕 1324 部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル：アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積%充填、5 パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル 1〕の 65%酢酸エチル溶液 1324 部を加え、上記条件のビーズミルで 3 パスし、〔顔料

・ワックス分散液 3] を得た。[顔料・ワックス分散液 3] の固形分濃度は 50 %であった。

【0087】

実施例 7

実施例 1 において、低分子ポリエステルと乳化から脱溶剤の工程を以下の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた [トナー 7] の物性を表 1、評価結果を表 2 に示す。

(低分子ポリエステルの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 229 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧下 230℃ で 7 時間反応し、さらに 10 ~ 15 mmHg の減圧下で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 44 部を入れ、180℃、常圧で 3 時間反応し、[低分子ポリエステル 2] を得た。

[低分子ポリエステル 2] は、数平均分子量 2300、重量平均分子量 6700、ピーク分子量 3100、Tg 43℃、酸価 25 であった。

(油相の作製)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル 2] 378 部、カルナバワックス 100 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃ に昇温し、80℃ のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30℃ に冷却した。次いで、容器に [マスターバッチ 1] 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 4] を得た。

[原料溶解液 4] 1324 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル : アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 2] の 65 % 酢酸エチル溶液 1324 部を加え、上記条件のビーズミルで 3 パスし、[顔料・ワックス分散液 4] を得た。[顔料・ワックス分散液 4] の固形分濃度は 50 %であった。

(乳化～脱溶剤)

[顔料・ワックス分散液 4] 749 部、[プレポリマー 1] を 115 部、[ケチミン化合物 1] 2.9 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 rpm で 2 分間混合した後、容器に [水相 1] 1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 40 分間混合し [乳化スラリー 4] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 4] を投入し、30℃ で 8 時間脱溶剤した後、45℃ で 5 時間熟成を行い、[分散スラリー 4] を得た。

【0088】

実施例 8

実施例 1 において、以下の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた [トナー 8] の物性を表 1、評価結果を表 2 に示す。

(油相の作製)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル 1] 378 部、カルナバワックスワックス 380 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃ に昇温し、80℃ のまま 4 時間保持した後、1 時間で 30℃ に冷却した。次いで、容器に [マスターバッチ 1] 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、2 時間混合し [原料溶解液 5] を得た。

[原料溶解液 5] 1324 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル : アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、7 パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 1] の 65% 酢酸エチル溶液 1324 部を加え、上記条件のビーズミルで 4 パスし、[顔料・ワックス分散液 5] を得た。[顔料・ワックス分散液 5] の固形分濃度は 50% であった。

【0089】

比較例 1

実施例 1 において、以下の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナー

を得た。得られた〔トナー 9〕の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

乳化と脱溶剤の工程の間にアルカリ（水酸化ナトリウム）処理（ $pH = 11$ ）工程を入れて、トナー表面の有機樹脂微粒子を溶解除去した。

【0090】

比較例 2

実施例 1 において、以下の条件に変更した以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた〔トナー 10〕の物性を表 1、評価結果を表 2 に示す。

（低分子ポリエステルの合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 229 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 3 モル付加物 529 部、テレフタル酸 208 部、アジピン酸 46 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧下 230℃で 7 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧下で 5 時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸 44 部を入れ、180℃、常圧で 3 時間反応し、〔低分子ポリエステル 2〕を得た。

〔低分子ポリエステル 2〕は、数平均分子量 2300、重量平均分子量 6700、ピーク分子量 3100、 T_g 43℃、酸価 25 であった。

（油相の作製）

攪拌棒および温度計をセットした容器に、〔低分子ポリエステル 2〕378 部、カルナバワックス 100 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃に昇温し、80℃のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30℃に冷却した。次いで、容器に〔マスターバッチ 1〕500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合し〔原料溶解液 4〕を得た。

〔原料溶解液 4〕1324 部を容器に移し、ビーズミル（ウルトラビスコミル：アイメックス社製）を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、ワックスの分散を行った。次いで、〔低分子ポリエステル 2〕の 65% 酢酸エチル溶液 1324 部を加え、上記条件のビーズミルで 2 パスし、〔顔料・ワックス分散液 4〕を得た。〔顔料・ワックス分散液 4〕の固形分濃度は 50% であった。

(乳化～脱溶剤)

[顔料・ワックス分散液 4] 749 部、[プレポリマー 1] を 115 部、[ケチミン化合物 1] 2.9 部を容器に入れ、TK ホモミキサー (特殊機化製) で 5,000 rpm で 2 分間混合した後、容器に [水相 1] 1200 部を加え、1 時間静置し [乳化スラリー 5] を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、[乳化スラリー 5] を投入し、30℃で 8 時間脱溶剤して [分散スラリー 5] を得た。

【0091】

比較例 3

<第 1 工程>

(分散液 (1) の調製)

スチレン	370 g
n-ブチルアクリレート	30 g
アクリル酸	8 g
ドデカンチオール	24 g
四臭化炭素	4 g

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤 (ノニポール 400: 三洋化成製) 6 g、及びアニオン性界面活性剤 (ネオゲン SC: 第一工業製薬製) 10 g をイオン交換水 550 g に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 4 g を溶解したイオン交換水 50 g を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70℃になるまでオイルバスで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続した。その結果、平均粒径が 155 nm、T_g が 59℃、重量平均分子量が 12,000 である樹脂粒子を分散させてなる分散液 (1) を調製した。

【0092】

(分散液 (2) の調製)

スチレン	280 g
n-ブチルアクリレート	120 g
アクリル酸	8 g

以上を混合し、溶解したものを、非イオン性界面活性剤（ノニポール 400：三洋化成製）6 g、及びアニオン性界面活性剤（ネオゲン SC：第一工業製薬製）12 g をイオン交換水 550 g に溶解したものに、フラスコ中で分散し、乳化し、10 分ゆっくりと混合しながら、これに過硫酸アンモニウム 3 g を溶解したイオン交換水 50 g を投入し、窒素置換を行った後、前記フラスコ内を攪拌しながら内容物が 70℃ になるまでオイルバスで加熱し、5 時間そのまま乳化重合を継続し、平均粒径が 105 nm、Tg が 53℃、重量平均分子量が 550,000 である樹脂粒子を分散させてなる分散液（2）を調製した。

【0093】

（着色剤分散液（1）の調製）

カーボンブラック（モーガル L：キャボット社製）	50 g
非イオン性界面活性剤（ノニポール 400：三洋化成製）	5 g
イオン交換水	200 g

以上を混合し、溶解し、ホモジナイザー（ウルトラタラックス T50：IKA 社製）を用いて 10 分間分散し、平均粒径が 250 nm である着色剤（カーボンブラック）を分散させてなる着色剤分散液（1）を調製した。

【0094】

（離型剤分散液（1）の調製）

パラフィンワックス

（日本精蠟（株）製：HNPO190、融点 85℃）	50 g
カチオン性界面活性剤（サニゾール B50：花王製）	7 g
イオン交換水	200 g

以上を 95℃ に加熱して、ホモジナイザー（ウルトラタラックス T50：IKA 社製）を用いて分散した後、圧力吐出型ホモジナイザーで分散処理し、平均粒径が 550 nm である離型剤を分散させてなる離型剤分散液（1）を調製した。

【0095】

（凝集粒子の調製）

分散液（1）	120 g
分散液（2）	80 g

着色剤分散液 (1) 30 g

離型剤分散液 (1) 40 g

カチオン性界面活性剤 (サニゾール B50 : 花王製) 1.5 g

以上を丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー (ウルトラタラックス T50 : IKA 社製) を用いて混合し、分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコ内を攪拌しながら 48℃ まで加熱した。48℃ で 30 分間保持した後、光学顕微鏡にて観察すると平均粒径が約 5 μm である凝集粒子 (体積 : 95 cm^3) が形成されていることが確認された。

【0096】

< 第 2 工程 >

(付着粒子の調製)

ここに、樹脂含有微粒子分散液としての分散液 (1) を緩やかに 60 g 追加した。なお、前記分散液 (1) に含まれる樹脂粒子の体積は 25 cm^3 である。そして、加熱用オイルバスの温度を 50℃ に上げて 1 時間保持した。

【0097】

< 第 3 工程 >

その後、ここにアニオン性界面活性剤 (ネオゲン SC : 第一工業製薬製) 3 g を追加した後、前記ステンレス製フラスコを密閉し、磁力シールを用いて攪拌を継続しながら、105℃ まで加熱し、3 時間保持した。そして、冷却後、反応生成物をろ過し、イオン交換水で十分に洗浄した後、乾燥させることにより、トナー母体を得た。その後、トナー母体粒子 100 部に疎水性シリカ 1 部と、疎水化酸化チタン 1 部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを得た。得られた [トナー 11] の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0098】

比較例 4

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 276 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧下 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10 ~ 15 mmHg の減圧で 5 時間反応した後、160℃ まで冷却して、これに 32 部の無水

フタル酸を加えて2時間反応した。次いで、80℃まで冷却し、酢酸エチル中にイソホロンジイソシアネート188部と2時間反応を行いイソシアネート基含有〔プレポリマー2〕を得た。次いで〔プレポリマー2〕267部とイソホロンジアミン14部を50℃で2時間反応させ、重量平均分子量64,000の〔ウレア変性ポリエステル1〕を得た。

上記と同様にビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物724部、テレフタル酸138部およびイソフタル酸138部を常圧下、230℃で6時間重縮合し、次いで10～15mmHgの減圧で5時間反応して、ピーク分子量2300、水酸基価55、酸価1の〔未変性ポリエステルa〕を得た。

〔ウレア変性ポリエステル1〕200部と〔未変性ポリエステルa〕800部を酢酸エチル/MEK(1/1)混合溶剤1000部に溶解、混合し、トナーバインダの酢酸エチル/MEK溶液を得た。冷却管、攪拌機および温度計付の反応槽中に、水942部、ハイドロキシアパタイト10%懸濁液(スーパタイト10:日本化学工業製)58部を入れておき、攪拌下にトナーバインダの酢酸エチル/MEK溶液1000部を加えて分散した。98℃まで昇温して有機溶剤を溜去し、冷却後水から濾別、洗浄、乾燥し、〔トナーバインダ1〕を得た。〔トナーバインダ1〕のT_gは52℃、T_ηは123℃、TG'は132℃であった。

前記〔トナーバインダ1〕100部、グリセリントリベヘネート7部およびシアニンプルーKRO(山陽色素製)4部を下記の方法でトナー化した。まず、ヘンシェルミキサー(FM10B:三井三池化工機製)を用いて予備混合した後、二軸混練機(PCM-30:池貝製)で混練した。ついで超音速ジェット粉碎機ラボジェット(日本ニューマチック工業製)を用いて微粉碎した後、気流分級機(MDS-I:日本ニューマチック工業製)で分級してトナー母体粒子を得た。その後、トナー母体粒子100部に疎水性シリカ1部と、疎水化酸化チタン1部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを得た。得られた〔トナー12〕の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0099】

比較例 5

(プレポリマーの製造)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 724 部、イソフタル酸 276 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧下 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で脱水しながら 5 時間反応した後、160℃ まで冷却して、これに 74 部の無水フタル酸を加えて 2 時間反応した。次いで、80℃ まで冷却し、トルエン中にてエチレングリコールジグリシジルエーテル 174 部と 2 時間反応を行い重量平均分子量 13,000 のエポキシ基含有 [プレポリマー 3] を得た。

(ケチミン化合物の製造)

攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン 30 部と MEK 70 部を仕込み、50℃ で 5 時間反応を行い [ケチミン化合物 2] を得た。

(デッドポリマーの製造)

上記と同様にビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 654 部、テレフタル酸ジメチルエステル 516 部を常圧下、230℃ で 6 時間重縮合し、次いで 10～15 mmHg の減圧で脱水しながら 5 時間反応して、ピーク分子量 2,400、水酸基価 2 の [デッドポリマー 1] を得た。

【0100】

(トナーの製造)

ビーカー内に前記の [プレポリマー 3] 15.4 部、[デッドポリマー 1] 64 部、酢酸エチル 78.6 部を入れ、攪拌し溶解した。次いで、ペンタエリスリトールテトラベヘネート 20 部、シアニンブルー KRO (山陽色素製) 4 部を入れ、60℃ にて TK 式ホモミキサーで 12,000 rpm で攪拌し、均一に溶解、分散させた。最後に、[ケチミン化合物 2] 2.7 部を加え溶解させた。これをトナー材料溶液 (1) とする。

ビーカー内にイオン交換水 706 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液 (スーパタイト 10: 日本化学工業製) 294 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.2 部を入れ均一に溶解した。ついで 60℃ に昇温し、TK 式ホモミキサーで 12,000 rpm に攪拌しながら、上記トナー材料溶液 (1) を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、98℃ まで昇温して、ウレア化反応をさせながら溶剤を除去し、濾別、洗浄

、乾燥した後、風力分級してトナー母体粒子を得た。その後、トナー母体粒子 100 部に疎水性シリカ 1 部と、疎水化酸化チタン 1 部をヘンシェルミキサーにて混合してトナーを得た。該トナーバインダ成分の、重量平均分子量は 14,000、数平均分子量は 2,000、T_g は 52℃であった。得られた [トナー 13] の物性を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0101】

比較例 6

(A 重合体の製造方法)

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付したフラスコにメタノール 300 g、トルエン 100 g、スチレン 570 g、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 30 g、ラウロイルパーオキサイド 12 g を仕込み攪拌、窒素導入下 65℃で 10 時間溶液重合し、内容物をフラスコから取り出し、減圧乾燥後、ジェットミルにて粉碎し、重量平均分子量 3,000 の A 重合体を製造した。

【0102】

(トナーの製造)

スチレン	183 部
2-エチルヘキシルアクリレート	17 部
A 重合体	0.1 部
C.I. Pigment Yellow 17	7 部
パラフィンワックス (融点 155°F: 大成興産製)	32 部
開始剤 (V-601: 和光純薬製)	10 部

上記処方を 65℃に加温し、均一に溶解又は分散し単量体組成物とした。

別途、イオン交換水 1200 ml にシランカップリング剤 (KBE903: 信越シリコーン製) を 0.3 g 均一に分散させ、コロイダルシリカ (アエロジル#200: 日本アエロジル製) 6 g を投入しさらに均一に分散した。この分散液を塩酸で pH = 6 に調整して分散媒系を調製した。

この分散媒系に上記単量体組成物を投入し、窒素雰囲気下 70℃で TK 式ホモミキサーを用いて 6,500 rpm で 60 分間攪拌し単量体組成物を造粒した。そ

の後パドル攪拌翼で攪拌しつつ75℃で、8時間重合した。

重合反応終了後、反応生成物を冷却し20%水酸化ナトリウム水溶液を42g加え1晩アルカリ処理を行い、分散剤を溶解し、ろ過、水洗、乾燥することによりトナーを得た。得られた「トナー4」の物性を表1に、評価結果を表2に示す。

【0103】

トナーの物性評価は以下の要領で行った。

(表面性状)

原子間力顕微鏡 (AFM) 装置としてDigital Instruments社のNanoscopeIIIaコントローラとD-3100/Pシステムを使用した。タッピングモードを用いて表面形状を測定し、解析を行った。カンチレバーは、バネ定数 約50N/m、共振周波数 270kHzのSi単結晶 (TESP) を用いた。

(円形度)

フロー式粒子像分析装置 (FPIA-2000; シスメックス社製) を用いて測定を行った。所定の容器に、予め不純固形物を除去した水100~150mLを入れ、分散剤として界面活性剤0.1~0.5mLを加え、さらに、測定試料0.1~9.5g程度を加えた。試料を分散した懸濁液を超音波分散器で約1~3分間分散処理を行い、分散液濃度を3,000~10,000個/ μ Lにしてトナーの形状及び分布を測定した。

(形状係数)

走査型電子顕微鏡 (S-800; 日立製作所製) でトナーの写真を撮り、これを画像解析装置 (LUSEX3; ニレコ社製) にて解析し算出した。

(平均粒径及び粒度分布)

コールターカウンターTA-II型 (コールター社製) を用い個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科技研製) 及びPC9801パーソナルコンピュータ (NEC製) に接続し、測定した。

【0104】

トナーの評価は以下の要領で行った。

(評価項目)

1) グリーニング性

画像面積率 9 5 % チャートを 1, 0 0 0 枚出力後、クリーニング工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエム製）で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 R D 5 1 4 型で測定し、ブランクとの差が 0. 0 0 5 未満のものを◎、0. 0 0 5 ~ 0. 0 1 0 のものを○、0. 0 1 1 ~ 0. 0 2 のものを△、0. 0 2 を超えるものを×として評価した。

【 0 1 0 5 】

2) 転写性

画像面積率 2 0 % チャートを感光体から紙に転写後、クリーニング工程の直前における感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエム製）で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計 R D 5 1 4 型で測定し、ブランクとの差が 0. 0 0 5 未満のものを◎、0. 0 0 5 ~ 0. 0 1 0 のものを○、0. 0 1 1 ~ 0. 0 2 のものを△、0. 0 2 を超えるものを×として評価した。

【 0 1 0 6 】

3) 帯電安定性

リコー製 IPSi0 Color 8100 をオイルレス定着方式に改造してチューニングした評価機を用いて、各トナーを用いて画像面積率 5 % チャート連続 1 0 0, 0 0 0 枚出力耐久試験を実施し、そのときの帯電量の変化を評価した。現像剤 1 g を計量し、ブローオフ法により帯電量変化を求めた。帯電量の変化が $5 \mu\text{c} / \text{g}$ 以下の場合は○、 $10 \mu\text{c} / \text{g}$ 以下の場合は△、 $10 \mu\text{c} / \text{g}$ 超える場合は×とした。

【 0 1 0 7 】

4) 画像濃度

リコー製 imagio Neo 450 を改造してベルト定着方式として、普通紙の転写紙（リコー製 タイプ 6 2 0 0）に $0.4 \pm 0.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の付着量におけるベタ画像出力後、画像濃度を X-R i t e（X-R i t e 社製）により測定した。画像濃度 1. 4 以上を○、それ未満を×とした。

【 0 1 0 8 】

5) 画像粒状性、鮮鋭性

リコー製IPSiO Color 8100をオイルレス定着方式に改造してチューニングした評価機を用い、単色で写真画像の出力を行い、粒状性、鮮鋭性の度合いを目視にて評価した。良好なものから◎、○、△、×で評価した。◎はオフセット印刷並、○はオフセット印刷よりわずかに悪い程度、△はオフセット印刷よりかなり悪い程度、×は従来の電子写真画像程度で非常に悪い。

【0 1 0 9】

6) カブリ

温度10℃、湿度15%の環境において、リコー製IPSiO Color 8100をオイルレス定着方式に改造してチューニングした評価機を用いて、各トナーを用いて画像面積率5%チャート連続100, 000枚出力耐久試験を実施後、転写紙上地肌部のトナー汚れ度合いを目視（ルーペ）にて評価した。良好なものから◎、○、△、×で評価した。◎は、トナー汚れがまったく観察されない良好な状態、○は、わずかに汚れが観察される程度で問題とはならない状態、△は少し汚れが観察される状態、×は許容範囲外で非常に汚れがあり問題となる状態を示す。

【0 1 1 0】

7) トナー飛散

温度40℃、湿度90%の環境において、リコー製IPSiO Color 8100をオイルレス定着方式に改造してチューニングした評価機を用いて、各トナーを用いて画像面積率5%チャート連続100, 000枚出力耐久試験を実施後、複写機内のトナー汚染状態を目視にて評価した。◎は、トナー汚れがまったく観察されず良好な状態、○は、わずかに汚れが観察される程度で問題とはならない状態、△は少し汚れが観察される状態、×は許容範囲外で非常に汚れがあり問題となる状態を示す。

【0 1 1 1】

8) 環境保存性（耐ブロッキング性）

トナーを10gずつ計量し、20mlのガラス容器に入れ、100回ガラス瓶をタッピングした後、温度55℃、湿度80%にセットした恒温槽に24時間放置した後、針入度計で針入度を測定した。また低温低湿（10℃、15%）環境に保存したトナーも同様に針入度を評価し、高温高湿、低温低湿環境で、より針

入度が小さい方の値を採用して評価した。良好なものから、◎：20mm以上、○：15mm以上20mm未満、△：10mm以上～15mm未満、×：10mm未満、とした。

【0112】

上記実施例及び比較例によって得られたトナーの物性を以下の表1に、また、トナーの評価結果を以下の表2に示す。

<表 1 各トナーの物性値>

	表面性状			円形度		形状係数		粒径			
	Ra (nm)	RMS (nm)	凸の数 (個/ μm)	平均 円形度	円形度 0.93 未満の割合 (%)	SF・2	Ra/SF・2	体積平均 粒径(Dv) (μm)	個数平均 粒径(Dn) (μm)	Dv/Dn	Ra/Dv
実施例 1	20	50	7	0.97	10	120	0.17	5.1	3.8	1.34	3.92
実施例 2	1.5	15	2	0.96	15	115	0.01	4.8	4.2	1.14	0.31
実施例 3	28	21	15	0.98	28	135	0.21	2.4	2.1	1.14	11.67
実施例 4	17	83	17	0.93	4	127	0.13	5.9	5.2	1.13	2.88
実施例 5	24	46	6	0.92	25	139	0.17	5.5	4.5	1.22	4.36
実施例 6	18	75	10	0.93	33	138	0.13	5.7	3.9	1.46	3.16
実施例 7	23	81	3	0.97	8	118	0.19	6.2	5.1	1.22	3.71
実施例 8	3	24	4	0.94	24	141	0.02	6.7	5.4	1.24	0.45
比較例 1	0.8	11	4	0.97	28	122	0.01	5.0	4.4	1.14	0.16
比較例 2	32	13	2	0.95	10	138	0.23	4.3	3.7	1.16	7.44
比較例 3	1.1	9	2	0.96	23	118	0.01	5.2	4.2	1.24	0.21
比較例 4	28	93	18	0.94	29	139	0.20	3.2	2.8	1.14	8.75
比較例 5	1.2	12	0	0.95	22	120	0.01	5.3	4.7	1.13	0.23
比較例 6	29	81	24	0.96	18	123	0.24	4.1	3.5	1.17	7.07

【表 1】

【0113】

【表2】

＜表2 評価結果＞

	クリーニング性	転写性	帯電安定性	画像濃度	画像粒状性 鮮鋭性	カブリ	トナー飛散	環境保存性
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 2	△	◎	△	○	○	△	○	△
実施例 3	◎	△	○	○	△	○	◎	◎
実施例 4	◎	△	○	○	○	◎	○	○
実施例 5	◎	○	○	○	△	○	○	◎
実施例 6	◎	◎	○	○	△	△	○	◎
実施例 7	○	○	△	○	△	◎	○	△
実施例 8	△	○	○	○	△	○	△	◎
比較例 1	×	○	×	○	○	△	×	×
比較例 2	○	×	○	×	△	×	△	○
比較例 3	×	○	×	○	○	×	△	×
比較例 4	○	×	○	×	△	×	△	×
比較例 5	△	△	×	×	×	×	×	×
比較例 6	△	×	×	×	△	×	×	×

【0114】

表1及び表2の結果から分かる通り、本発明の規定された表面性状を有するトナーは、帯電性、現像性、転写性共に良好なトナーである。また、円形度、形状係数、粒径の制御により、カブリ、トナー飛散等がなく、クリーニング性にも優れ、環境保存安定性も良好なトナーとすることができる。

【0115】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明により、トナー粒子の表面性状を微細に制御することで、ドット再現性等に優れる小粒径化、球形化されたトナーであっても、帯電性、現像性、転写性を両立して高画質の画像を形成するトナー、及び現像剤を提供することができる。また、本発明のトナーを含む現像剤を用いた画像形成装置により、帯電性、現像性、転写性が良好で、微小ドットの再現性にも優れ、高画質の画像を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

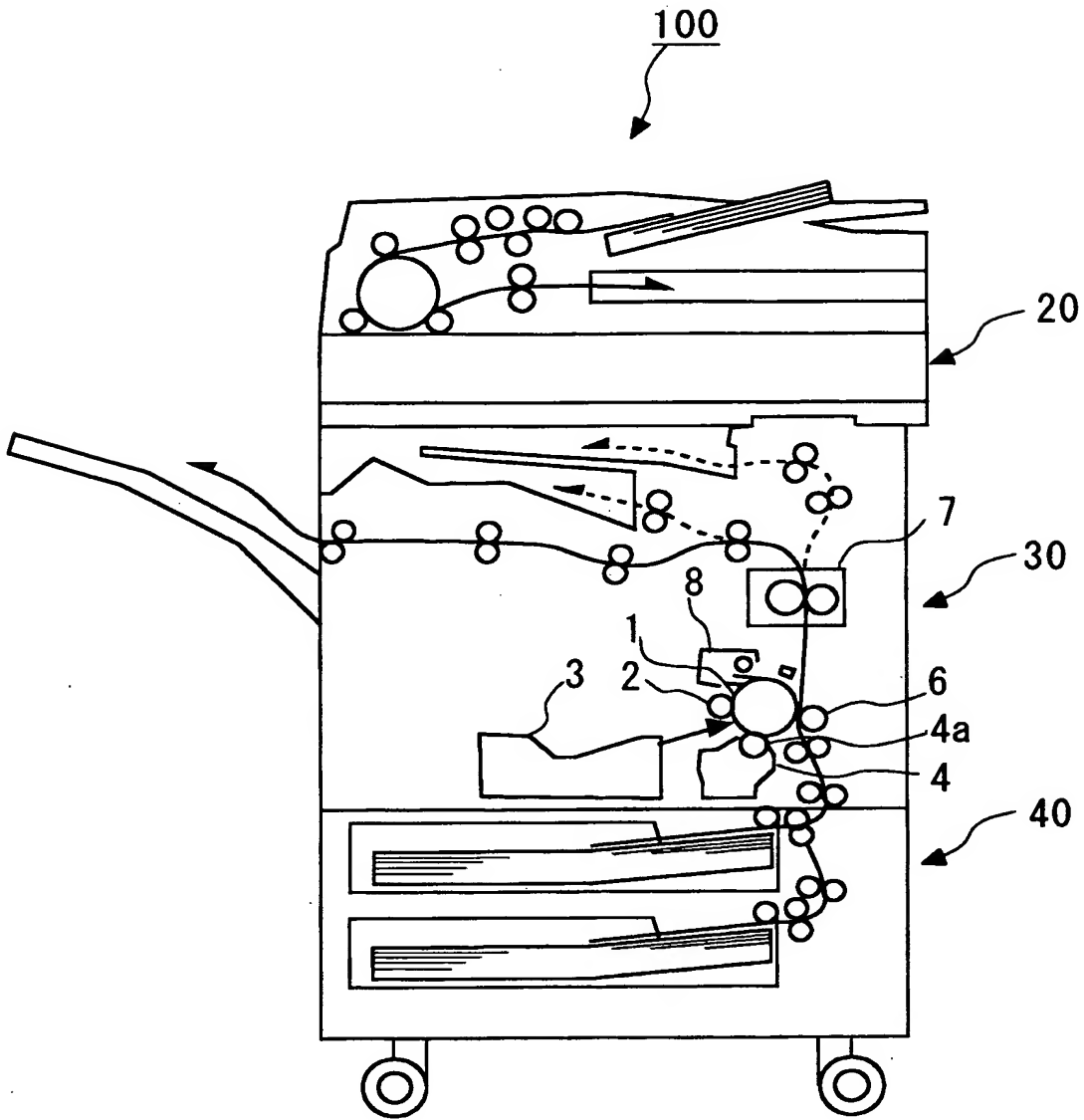
本発明に係る画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 感光体（潜像担持体）
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像装置
 - 4 a 現像剤担持体
- 6 転写装置
- 7 定着装置
- 8 クリーニング装置
- 100 画像形成装置

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トナー粒子表面の微視的な凹凸を制御することで、球形化、小粒径化されたトナーであっても、帯電性、現像性、転写性が両立されたトナー並びに現像剤、また、これらを用いる現像装置、画像形成装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも、バインダ樹脂、着色剤を含んで構成されるトナーにおいて、以下の表面性状を有するトナー母体粒子に無機微粒子を付着させてなるトナーである。

- (1) 表面粗さ R_a が $1 \sim 30 \text{ nm}$ 。
- (2) 表面粗さの標準偏差 RMS が $10 \sim 90 \text{ nm}$ 。
- (3) 凹部の底から凸部の頂までの高低差が 10 nm 以上の凸部の数が $1 \sim 20$ 個/ μm 。

【選択図】 図 1

特願 2003-010902

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006747]

1. 変更年月日

2002年 5月17日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名

株式会社リコー